メカニカルアロイング法による Si と希土類金属との混合粉末の非晶質化^{*1}

荒川 剛 荒巻幸義^{*2}

近畿大学九州工学部生物環境化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 9 (2000), pp. 755-758
© 2000 The Japan Institute of Metals

The Amorphization of Ln-Si (Ln=Rare Earth Metal) Alloy Powders by Mechanical Alloying

Tsuyoshi Arakawa and Yuki Yoshi Aramaki^{*2}

Department of Biological and Environmental Chemistry, Kinki University in Kyushu, Iizuka 820-8555

Crystalline powders of Si and Ln (Ln=Sm, Nd, Gd, Tb, Dy, Er) in the composition ratio Si : Ln=2 : 1 were mechanically alloyed in an inert atmosphere using a laboratory ball mill. The progress of the mechanical alloying was identified by X-ray diffraction. The amorphization reaction between Si and Ln proceeded according to a second-order formula. The sequence of the rate of amorphization reaction for the Si-Ln system was Sm>Gd>Tb>Nd>Dy>Er. The reaction rate was affected by the crystal structure of Ln. In the case of Gd, Tb, Dy and Er having the same structure (hexagonal closed packed), the reaction rate was correlated to the volume ratio (V_{Ln}/V_{Si}). In the Sm-Si system, which had the fastest MA rate, Sm has a unique structure in which triangular planes of Sm atoms overlap fourfold and would be easily attacked by Si atoms. In Nd-Si system, the rate would be affected by the structure of double hexagonal closed packed of Nd. The crystallization of Si-Ln was studied by means of X-ray diffraction, differential thermal analysis and electrical resistivity measurement.

(Received April 25, 2000; Accepted July 25, 2000)

Keywords: rare earth metal, reaction rate, amorphous alloy, mechanical alloying

1. 緒 言

これまでメカニカルアロイング法(以下 MA 法と略記する)による遷移金属同士の金属間化合物の合成に関する研究例が数多く報告されている^{1,2)}。しかし、遷移金属と珪素との MA 反応については研究例が少ない^{3,4)}。これまで我々は珪素と遷移金属との混合粉末の非晶質化を速度論的な面から検討してきた^{5,6)}。その結果、遷移金属間で非晶質になるまでの反応速度に大きな差があり、その序列 Mn>Ti>V>Ni>Co は、Ni を除けば体積比(V_M/V_{Si})と相関があることを明らかにした。本論文は、電気的性質など材料への応用の面で必要な基本的な物性がほとんど検討されていない希土類珪化物の MA 法による調製の試みと、珪素と希土類金属の MA 反応における非晶質化の速度、および得られた非晶質合金の熱的安定性を X 線回折と示差熱分析により検討した結果を報告する。

2. 実 験

試料には、平均粉末粒径約 45 μm の珪素(和光純薬工業

株、純度99.99999%)と、小塊をアルゴン置換したドライボックス内で粉碎して平均粒径を 150 μm にそろえた希土類金属(信越化学、純度99%)を用い、これらを同じドライボックス内で所定の原子比になるように配合し、それを直径 9 mm, 12 mm のステンレスボールと共にステンレス容器中に充填した。MA 反応は従来の実験と同じ条件で行った⁶⁾。なお、希土類金属は酸化されやすいので容器内もアルゴン置換し、さらに酸化防止を目的としてトルエンを加えて行った。所定の時間で試料の一部を採取し、X 線回折(理学 RINT2000 : 線源 CuK α)測定により非晶質化の過程を調べた。また、得られた非晶質金属粉末の熱的安定性を示差熱分析装置(島津 DTA-50)を用いて検討した。

3. 結果 と 考 察

3.1 MA 反応

Si-Dy(2 : 1)混合粉末をミリングしたときの X 線回折のパターンの変化を Fig. 1 に示す。ミリングの進行とともに、原料である Si と Dy のピーク強度が減少し、360 ks(100 h)後にはほぼ消失し、非晶質特有のハローパターン(ピーク位置 $2\theta=18.2^\circ$)が生じている。684 ks(190 h)後には、原料による回折線が消え、ブロードな回折線のみになった。ところで、このハローパターンのピーク位置は希土類元素の原子番号とともに低角度側にシフトすることが分かった(Fig. 2)。

^{*1} 2000年3月30日日本金属学会春期大会において発表

^{*2} 近畿大学大学院生(Graduate Student, Kinki University)

Fig. 1 Change of X-ray diffraction patterns for Si-Dy (2:1) system. Pattern (a) is a mixture of pure Si and Dy. Patterns (b), (c), (d) and (e) are after mechanical alloying for 4 h, 30 h, 100 h and 190 h respectively.

Fig. 2 XRD patterns for Ln-Si (Ln: Si=1:2) samples after milling. Patterns for Nd-Si, Sm-Si, Gd-Si, Tb-Si, Dy-Si and Er-Si systems are after milling for 150 h, 80 h, 100 h, 160 h, 190 h and 260 h respectively.

0 時間における混合粉末中の各金属の濃度を初濃度としてそれぞれ, a, b とし, t 時間ミリング後に x だけ非晶質化したとすれば, その時の濃度はそれぞれ $(a-x)$, $(b-x)$ と表わせる. この反応が $A+B \rightarrow [\text{非晶質合金}]$ になる 2 次反応に従うとして, $(a-x)$ と $(b-x)$ を回折線の面積強度変化から求め, ミリング時間に対してプロットしたものが Fig. 3 である. 図には他の希土類元素(Ln)を用いたときの結果も合わせて示した. いずれも 0 時間を通る直線関係を満たしていることから, Ln-Si (Ln: Si=1:2) 系の反応は 2 次の速度式に従って反応が進行することが分かる. さらに直線の傾きから, 非晶質化の速度の大きさは $\text{Sm} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Nd} \geq \text{Dy} > \text{Er}$ となり, Nd を除けば希土類元素の原子番号順に小さくなるこ

Fig. 3 Reaction rate for the amorphization of Ln-Si alloys. It is assumed that the rates of which the binary crystalline powders are amorphized by mechanical alloying follow the second-order reaction.

Table 1 Crystal volume ratio.

Ln	Cell volume* (nm) ³	Crystal volume ratio
Nd	0.47	2.95
Sm	1.03	6.47
Gd	0.23	1.43
Tb	0.22	1.38
Dy	0.22	1.37
Er	0.21	1.33

* Cell volume of Si is 0.159 (nm)³

とが分かった. MA 反応において, 反応速度の大きさを決める因子は温度, 塑性変形の起こりやすさ等, 種々考えられる⁷⁾. 本研究では, 粒度が同一の試料を用いており, 珪素と希土類金属との単位時間当りの接触回数, 粒径がほぼ同じであると仮定して, 上記の反応速度の差を考察した. Table 1 に各希土類金属と珪素の単位格子体積から求めた体積比 ($V_{\text{Ln}}/V_{\text{Si}}$) の値を示す. 一般に 2 種の金属 M_A, M_B の系における MA 反応ではその体積比 (M_A/M_B) の値が 1 より大きい小さいかで M_A が M_B 中に拡散するか否かを予想できることが知られている⁸⁾. Ln-Si 系では $V_{\text{Ln}}/V_{\text{Si}}$ がいずれも 1 以上なので Si が Ln 中に拡散して反応が進行していると考えられる. Nd を除けば⁹⁾, この値の大きさと反応速度の大きさとの間には比較的良い相関があることが分かる. Miyashita ら¹⁰⁾ は電子ビームエピタキシー法によって Si へ Er および Pr を注入する実験を行った結果, 673 K で比較した場合, Pr の方がはるかに深くまで拡散することを報告している. 実験方法は異なるものの, 重希土類元素より軽希土類元素を使ったほうが拡散が容易なものと考えられる¹¹⁾.

3.2 結晶化過程

Fig. 4 に上記の実験で得た非晶質試料をアルゴン雰囲気下, 昇温速度 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で測定したときの DTA 曲線を示す. Dy-Si (1:2) 系の場合 (実線), 583 K に発熱ピークを持つ DTA 曲線が得られた. 図には, Ln-Si (2:1) 系 (点線) の結果も合わせて示した. いずれの系においても, DTA の発熱ピークが終了する付近の温度で 1 時間保持した後は, X 線回折測定において, いずれも希土類珪化物に対応する回折

Fig. 4 DTA tracing obtained from Si-Dy (2:1) amorphous alloy (solid line) and Si-Ln(1:2) amorphous alloy (dotted line).

Table 2 Crystallization products of amorphous Ln-Si system.

Ln-Si	Mixture composition	Final products
Nd-Si ⁽³⁾	2:1	Nd ₅ Si ₃ , NdSi ₂
	1:2	Nd ₅ Si ₃ , NdSi ₂
Sm-Si ⁽³⁾	2:1	SmSi ₂
	1:2	SmSi ₂
Gd-Si ⁽³⁾	2:1	Gd ₅ Si ₃ , GdSi ₂
	1:2	Gd ₅ Si ₃ , GdSi ₂
Tb-Si	1:2	Tb ₅ Si ₃ , TbSi ₂
Dy-Si	2:1	Dy ₅ Si ₃ , DySi ₂
	1:2	DySi ₂
Er-Si	1:2	ErSi ₂

線が現れたことから、これら発熱ピークは結晶化に伴うものと判断した。これら生成した希土類珪化物をまとめたものを Table 2 に示す。Sm-Si 系では最初の混合粉末の組成比が 2:1, 1:2 であっても SmSi₂ のみであるが、Nd-Si, Gd-Si 系では Ln₅Si₃, LnSi₂ の両方が生成することが分かった。Dy-Si 系では組成比が 2:1 の時は Dy₅Si₃ と DySi₂ が、1:2 の時は DySi₂ のみが得られた¹²⁾。ところで Ln-Si(2:1)系で得られた非晶質粉末の DTA 曲線のピーク温度は希土類元素の原子番号と共に低温側にシフトする結果となった。Sm-Si 系を除けば、いずれも 2 種類の希土類珪化物が得られているにもかかわらず、比較対称性の良い DTA 曲線が得られており、かつピーク面積がほぼ同じであり、非晶質合金と生成する 2 種類の希土類珪化物とのエンタルピーの間は、あまり大きな差が無いものと予想される。一方、非晶質合金粉末の結晶化に伴う変化について、DTA 測定の結果と電導度変化の結果が良く一致することが報告されている¹⁾。Dy-Si(1:2)粉末を圧縮成型(厚さ約 1 mm, 直径 10 mm)した試料の電導度の測定結果を Fig. 5 に示す。以前報告した Ln-Si(2:1, Ln=Nd, Sm, Gd)と同様、昇温に伴う抵抗率の変化は少なく、DTA 曲線のピーク温度に相当する 583 K 付近から抵抗が減少しはじめ、発熱ピークが終わる 633 K 付近

Fig. 5 Change of electric resistivity of Dy:Si(1:2) system.

から緩やかな抵抗の増加が見られる。これらの温度は、先の DTA 測定の結果から非晶質粉末の結晶化が起こっている温度の範囲内にあることから、この抵抗の減少は結晶化に伴う変化であると考えられる。温度を 700 K から下げると、金属元素に特有な、抵抗の直線的な減少が見られる。室温付近での抵抗は 50 mΩ であり、先に報告した³⁾Nd-Si 系, Sm-Si 系および Gd-Si 系における値がそれぞれ 36 mΩ, 48 mΩ, 40 mΩ と、いずれも希土類珪化物の粉末圧縮成型体の抵抗は小さいことが分かった。

4. 結 論

本研究で得られた結果をまとめると、次の通りである。

(1) 希土類金属粉末(Ln=Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er)と珪素との混合粉末の MA 反応を行った結果、非晶質化の反応は 2 次の反応速度式に従って進行し、その速度は希土類元素によって異なり、Sm>Gd>Tb>(Nd)≧Dy>Er となった。この序列は、Nd を除いて格子体積比(V_{Ln}/V_{Si})の大きさの序列と良い相関を示した。

(2) 結晶化過程を DTA で調べた結果、全ての系で、非晶質→結晶転移に相当する発熱ピークが得られた。また、非晶質粉末成型体の電導度の温度変化を調べた結果、抵抗の急激な減少が起こる温度域は、発熱ピークを示す温度域と重なることが分かった。

文 献

- 1) A. W. Webber and H. Bakker: *Physica B*, **153**(1988), 93-135.
- 2) E. Gaffet, M. Abdellaoui and N. Malhouroux-Gaffet: *Mater. Trans., JIM*, **36**(1995), 198-209.
- 3) N. Ohba and T. Arakawa: *Appl. Sur. Sci.*, **121**, **122**(1997), 125-128.
- 4) F. Canepa, S. Cirafici, F. Merlo and A. Palenzona: *J. Alloys and Compounds*, **203**(1994), L11-L13.
- 5) N. Ohba and T. Arakawa: *Mater. Trans., JIM*, **37**(1996), 1099-1102.
- 6) K. Okadome, K. Unno and T. Arakawa: *J. Mater. Sci.*, **30**(1995), 1807-1810.
- 7) P. G. Gilman and J. B. Benjamin: *Ann. Mater. Rev. Sci.*, **13**(1983), 279-300.
- 8) Z. Altounian, Tu Guo-Hua and J. O. Stromolsen: *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 4755-4760.

- 9) Sm 金属は少し特殊で Sm 型構造を, Nd 金属は 2 重六方最密充填構造で, 他の希土類元素は六方最密充填構造であり, 結晶構造の違いも反応速度に何らかの影響を与えていると考えられる.
- 10) K. Miyashita, Y. Shiraki, D. C. Houghton and S. Fukatsu: Appl. Phys. Lett., **67** (1995), 235-237.
- 11) 本研究で用いた希土類金属の結晶構造は, いずれも六方晶であるが, Nd は 2 倍の C 軸を有する La 型六方構造, Sm が Sm 型構造, Gd~Er が Mg 型六方最密充填構造であり, 結晶構造が軽希土類と重希土類で大きく異なっている. (1100)面からの Si の拡散が容易であると仮定すると, C 軸方向が長い軽希土類の方が拡散が容易であると考えられる.
- 12) 希土類珪化物の生成物分布がこのような異なる原因については現在検討中である.